مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران



تاثیر حضور LDPE در مرزدانه بر رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت HDPE/CNT با ساختار جدایش یافته*

مقاله پژوهشی

ریحانه رضانیا[۱] سمانه صاحبیان [۲] ابوالفضل باباخانی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.79715.1087

چکیده *نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری رسانا انتخاب مناسبی به عنوان یک ماده رسانا هستند. کامپوزیت‌های پلیمری رسانا با ساختار جدایش یافته، آستانه نفوذ کمتری از کامپوزیت‌های رندوم دارند، زیرا ذرات به جای توزیع تصادفی در کل سیستم، تنها در سطح مشترک ذرات -زمینه پلیمری قرار دارند. در این پژوهش، به منظور دستیابی به رسانایی قابل توجه در درصدهای وزنی کم فاز رسانا، نانوکامپوزیت های CNT/HDPE با ساختار جدایش یافته به روش اختلاط در حالت خشک تولید شدند. به منظور بهبود خواص مکانیکی، فاز پلیمری دوم، که دارای وزن مولکولی کمتر از پلیمر اول است، به این کامپوزیت‌ها، اضافه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، وجود CNTها را در مرزهای گرانول‌های پلیمری تایید کرد. میزان رسانایی در یک درصد وزنی فاز CNT در کامپوزیت فاقد فاز پلیمری دوم S/m ۱/۰۴۹۱ و در کامپوزیت دارای فاز پلیمری دوم S/m ۰/۴۵۱۸ و حدآستانه در حضور فاز LDPE برابر Vol٪ ۰/۰۷۹۹۹ و در صورت عدم وجود این فاز برابر Vol ٪ ۰/۰۷۹۹۰ گزارش شد. نتایج آزمون کشش نیز بهبود خواص مکانیکی را در کامپوزیت L-2CNT نسبت به H-2CNT نشان داد .تنش تسلیم و کرنش شکست در حضور فاز LDPE به ترتیب ۲۶/۱۱٪ و ۲۰۸/۶۲٪ درصد افزایش داشته است.*

واژه‌های کلیدی ساختار سگرگیت، پلی اتیلن با دانسیته بالا، نانولوله کربنی، رسانایی، خواص مکانیکی.

The Effect of LDPE Presence in Grain Boundaries on HDPE/CNT Nanocomposite with Segregate Structure on Electrical Conductivity and Mechanical Properties

Reyhaneh.Rezania Samaneh.Sahebian Abolfazl.Babakhani

Abstract *Conductive polymer matrix nanocomposites are suitable choice as a conductive material. Conductive polymer composites with segregated structure has lower percolation threshold than random composites. Reinforcement in Segregated structure composites are only located at polymers matrix particles interface instead of being distributed randomly throughout the system. In this study, HDPE/CNT nanocomposites with segregated structure were fabricated by dry mixing method in order to achieve significant conductivity at low weight percentage of conductive phase, due to improvement of mechanical properties, the second polymer phase, which a lower molecular weight polymer matrix, was added to composites structure. SEM images confirms that the presence of CNTs at polymer granules boundaries. The conductivity in 1%wt of CNT phase for composite without second polymer phase equal 1.0491 S/m and composite with second polymer phase was 0.4518 S/m and In case of LDPE phase, the threshold was reported as 0.07999 Vol% and in the absence of this phase as 0.07999 Vol%. Tensile test results also show that improved mechanical properties for L-2CNT composite compared to H-2CNT. The yield stress and fracture strain in the presence of LDPE phase have increased by 26.11% and 208.62%, respectively.*

Keywords Segregate structure, High density polyethylene, Carbon nanotube, Conductivity, Mechanical properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۹/۷و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۷/۱ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گرایش شناسایی و انتخاب مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: s.sahebian@um.ac.ir

(۳) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

مقدمه

در زندگی روزمره، انسان‌ها، به‌طور قابل‌توجهی در معرض تابش امواج الکترومغناطیس قرار دارند. ابزارهایی چون آنتن تلویزیون، مایکروویو، اشعه ایکس، نور وگرما، پرتوهای کیهانی، واحدهای کنترل از راه دور بی سیم، تداخل فرکانس رادیویی، تجهیزات الکترونیکی نظیر لپ‌تاپ، تلفن همراه و غیره قابلیت تولید امواج الکترومغناطیس را در گستره بزرگی از فرکانس ایجاد می‌کنند [1,2]. بیشتر مشکلات ناشی از انرژی در دامنه فرکانس رادیویی است که از حدود ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱ گیگاهرتز می‌باشد. تابش‌های امواج الکترومغناطیس (مانند تابش‌های فرکانس بالا) می‌تواند سبب ایجاد آلودگی‌های صوتی، حرارتی و یا خرابی تجهیزات الکتریکی شوند. علاوه براین، تابش امواج مذکور تاثیرات زیان‌باری بر سلامتی انسان‌ها دارد [2-7]. در پژوهش صورت گرفته توسط ژانگ (Lu Zhang) نشان داده شد که امواج الکترومغناطیس منتشر شده با فرکانس ۳۰۲ مگاهرتز توسط گوشی‌های همراه زمان پاسخگویی مغز را به کارهای ساده افزایش می‌دهد [7].

از آنجایی که امواج الکترومغناطیس دارای میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی هستند، ماده جاذب امواج بایستی قابلیت جذب هر دو نوع موج الکتریکی و مغناطیسی را دارا باشد. امواج الکترومغناطیس کاربردهای زیادی در ناحیه بسامد گیگاهرتز در تلفن همراه، شبکه ارتباطات، سامانه‌های رادار و غیره را دارد، بنابراین محافظت در برابر امواج در این محدوده، برای بشر اهمیت بیشتری پیدا کرده است. سازگاری الکترومغناطیسی (Electromagnetic Compatibility) (EMC) از رشته های علمی و مهندسی است و به طراحی و کار سیستم‌های الکترونیکی و دستگاه‌های الکتریکی به گونه‌ای که مقادیر خاصی از تداخل الکترومغناطیسی (Electromagnetic Interference) (EMI) را ایمن سازد، مرتبط می‌شود. نانوکامپوزیت‌های حاوی مواد رسانای الکتریسیته، دسته‌ای از مواد مناسب برای کاربرد در مواد جاذب امواج هستند. کامپوزیت‌های پلیمری رسانای الکتریکی (CPC) (Conductive Polymer Composites)، به دلیل نفوذ فوق‌العاده کم، هدایت الکتریکی مطلوب، اثر محافظتی تداخل الکترومغناطیسی، سهولت ساخت، انعطاف‌پذیری در طراحی، مقاومت مناسب در برابر خوردگی و چگالی کم، نسبت به مواد محافظ فلزی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [4-6] و [8-10].

از نانولوله‌های کربنی، کربن سیاه، گرافن و سایر آلوتروپ-های کربنی به عنوان پرکننده‌های رسانا در این دسته ازکامپوزیت-ها استفاده می‌شود [10]. در کامپوزیت‌هایی با توزیع رندوم مقدار پرکننده رسانای بیشتر از ۱۰ درصد وزنی برای محافظت در برابر امواج نیاز است تا از جنبه تجاری قابل استفاده باشد [6]. لازم به ذکر است که در مواد CPC با افزایش مقدار پرکننده رسانا به مقدار بحرانی، انتقال عایق / رسانا مشاهده می‌شود و رسانایی الکتریکی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد، این کسر حجمی بحرانی به عنوان آستانه نفوذ (Percolation threshold) (φ_c) تعریف می‌شود [10].

در کامپوزیت با ساختار جدایش یافته (Segregated conductive polymer composite)، فاز رسانا به صورت پوشش بر سطح گرانول‌های پلیمری زمینه پوشش داده می‌شود. این نحوه توزیع غیریکنواخت سبب ایجاد آستانه نفوذ کم در CPC ها است که در آن پرکننده رسانا در نواحی بین گرانول‌های پلیمری قرار می‌گیرد تا مسیرهای رسانا تشکیل شود [6,9-11]. سه روش اصلی برای تهیه کامپوزیت سگرگیت (s-CPC) وجود دارد که شامل (الف) اختلاط خشک یا محلول: پلیمرهای استفاده شده در این روش ساخت بایستی ویسکوزیته مذاب نسبتا زیادی داشته باشند تا شبکه‌های رسانا را در هنگام قالب‌گیری فشرده گرم حفظ نموده و میزان پرکننده به دلیل مشکلات پردازش نمی‌تواند به مقادیر نسبتا بالایی برسد (معمولا کمتر از ۱۰ درصد وزنی). (ب) فناوری لاتکس: مزیت این روش، توزیع مناسب پرکننده‌های رسانا در سطوح ذرات لاتکس، در مقایسه با مواد تهیه شده از طریق مخلوط کردن خشک یا محلول، است. (پ) روش‌های ترکیب ذوب: ترکیب مذاب از نظر تجاری جذاب‌ترین و جالب-ترین روش برای تولید s-CPC است زیرا نرخ تولید انبوه را با کاهش هزینه‌های تولید بدست می‌آورد. با این حال، تنظیم شبکه-های رسانای جدا شده در ترکیبات پلیمری در مقایسه با سایر روش‌ها دشوار است [12]. به دلیل ساختار ویژه کامپوزیت با ساختار جدایش یافته، در صورتی که موج الکترومغناطیس با کامپوزیت برخورد کند در داخل گرانول‌های پلیمری به دام افتاده و در اثر برخوردهای متعدد موج با جداره‌ها استهلاک انرژی موج اتفاق می‌افتد.

ساختار جدایش یافته کامپوزیت‌های رسانای پلی‌لاکتیک اسید (polylactic acid) (PLA) با عملکرد محافظ تداخل

الکترومغناطیسی (EMI) و خواص مکانیکی مطلوب به روش قالب‌گیری تزریقی از PLLA (L-lactid acid poly)، پلی‌لاکتیک اسید کریستالیت استریوکامپلکس (PLASC) (poly (lactic acid) stereocomplex crystallite) و نانولوله‌کربنی چندجداره (MWCNT) (Multiwalled carbon nanotubes) با آستانه نفوذ پذیری ۰/۴۴ درصد حجمی به روش اختلاط در حالت خشک، ساخته شد [5]. یو (Yu) و همکارانش از روش اکستروژن فاز جامد (SPE) (solid-phase extrusion)، برای ساخت کامپوزیت‌های جدایش یافته نانولوله‌کربنی (CNT) (carbon nanotubes)/ پلی (فلوراید وینیلیدین) (poly(vinylidene fluoride)) با خواص مکانیکی مطلوب استفاده کردند که در نهایت منجر به آستانه نفوذ پذیری ۰/۰۹ درصد حجمی شد [6].

در ساختارهای جدایش یافته، تفکیک سطحی پرکننده رسانا از نفوذ بین گرانول‌های پلیمر جلوگیری می‌کند و همچنین پرکننده‌های رسانا به صورت تجمعی بر روی سطح گرانول‌ها قرار دارد که از عوامل افت خواص مکانیکی خواهد بود. علاوه براین به سبب اینکه در حین فرآوری ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، چگالش کامل نمونه به سبب دما و فشار کم، به منظور جلوگیری از نفوذ پلیمر در لایه پوششی فاز رسانا، میکروحفرات در ساختار بسیار مشهود بوده و عوامل ذکر شده سبب افت قابل ملاحظه خواص مکانیکی در کنار رسانایی بسیار خوب این دسته از ساختارها می‌شود [6,10,11]. در کامپوزیت UHMWPE/CNT ساخته شده توسط یو (Yu) و همکاران افت خواص مکانیکی در ساختار کامپوزیت جدایش یافته مشاهده شد. نقص ساختار، مانند حفرات و ترک‌ها در امتداد مسیرهای CNT در کامپوزیت‌های دارای ساختار تفکیک شده معمول، مانع انتقال تنش شده و در نتیجه افت عملکرد مکانیکی را سبب می‌شود [9]. در کامپوزیت NR/MWCNTR (Natural Rubber/ nanotubes prior to ultrasonication in order to get carboxylated MWCNTs) ساخته شده به روش فناوری لاتکس، شبکه نانولوله کربنی تشکیل شده در اطراف ذرات لاستیک، ماتریس NR را به واحدهای کوچک تقسیم کرده و ساختار سلولی را ایجاد می‌کند. ساختار سلولی (به دلیل محصور بودن لاستیک در داخل شبکه‌ها) در کامپوزیت NR/ MWCNTR تقویت کنندگی فوق‌العاده‌ای را ایجاد می‌کند [8]. اضافه کردن مقدار کمی پلیمر با وزن مولکولی کم به عنوان فازی با سیالیت بالا در هنگام بارگذاری پرکننده‌های رسانا به طور قابل توجهی باعث افزایش چسبندگی سطحی از طریق توزیع مابین زنجیره‌های پلیمری، می‌شود. مطالعات نشان می دهد که در مقایسه با ساختارهای جدایش یافته معمول، میکرو ترک های کمی در لایه‌های رسانا وجود دارند [12].

امروزه تحقیقاتی در زمینه کامپوزیت های رسانای الکتریکی جاذب موج الکترومغناطیس صورت گرفته است. با این حال، به دلیل پیچیدگی کنترل فرآیند، تشکیل شبکه رسانای جدا شده پایدار در سطح مشترک مخلوط‌های پلیمری، دشوار است. همچنین استفاده از پلیمری با وزن مولکولی کمتر از پلیمر زمینه، در ساختار کامپوزیت‌های جدایش یافته به منظور بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت، در کنار خاصیت جذب و رسانایی بالا، با چالش‌هایی همراه است. در این مقاله از پلی اتیلن با چگالی زیاد و تقویت کننده نانولوله کربنی برای ساخت کامپوزیت رسانای جدایش یافته به روش قالب‌گیری فشاری استفاده شد. به منظور بهبود خواص کامپوزیت ساخته‌شده از پلی‌اتیلن با چگالی کم در فصل مشترک استفاده شد و تاثیر آن بر میزان رسانایی و خواص مکانیکی ساختار مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

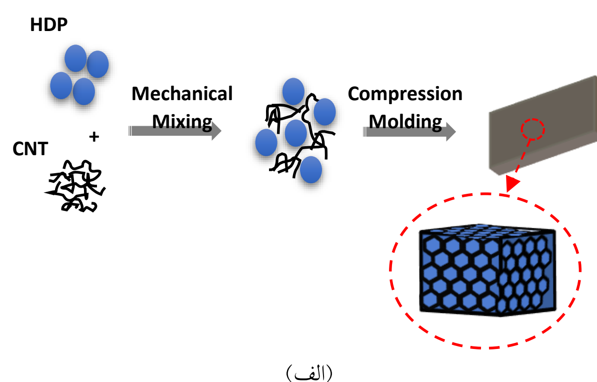
مواد

پودر نانولوله کربنی چندجداره (MWCNT) (Purity: 99%,Diameter:40-60mm,Regular Length:5-10μm) تهیه شده از شرکت نانو مواد کربنی ویرا، پودر پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بالا (HDPE) (گرید HD 52505 UV ، دانسیته ۰/۹۵۲ gr/cm^3، نرخ جریان مذاب ۵ gr/10min) تهیه شده از پتروشیمی جم و پودر پلی‌اتیلن با وزن مولکولی کم (LDPE)، گرید LFI2575 با نقطه ذوب ۱۱۳/۷°C و دانسیته ۰/۹۲۶ gr/cm^3 تهیه شده از شرکت پلیمر آریاساسول استفاده شد.

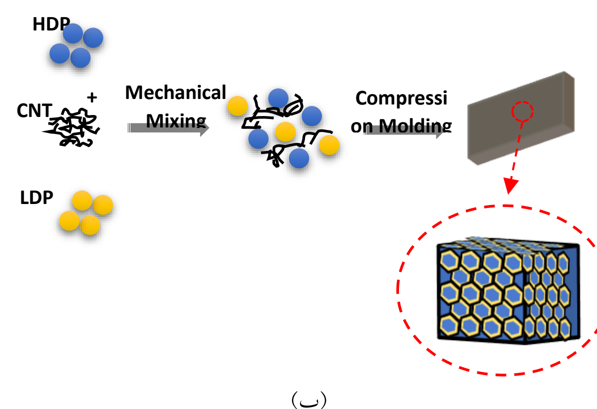
تهیه نانو کامپوزیت HDPE/MWCNT

در ابتدا پودر HDPE (High Density Poly Ethylene) با مقادیر متغیر ۰/۵، ۳،۲،۱، ۴و۶ در صد وزنی از پودرCNT برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی ا ستفاده شد. پودر کامپوزیتی با ا ستفاده از دستگاه میکسرمیل Retsch ساخت ایران مدل NARYA-BM25 مخلوط شده (که جنس جار و گلوله‌های این د ستگاه از جنس

فولاد زنگ نزن است) و با دستگاه پرس گرم در محدوده دمایی ۱۲۲ درجه سانتی گراد و فشار ۱۶ تن نمونه سازی انجام شد.
در ادامه مقدار ۱ درصد وزنی LDPE (Low Density Poly Ethylene) مشابه روند قبل، به پودرهای کامپوزیتی افزوده شد تا تغییرات رسانایی و خواص مکانیکی در ساختار جدایش یافته مورد بررسی قرار گیرد. (دمای فراوری کامپوزیت، بالاتر از دمای ذوب LDPE و پایین‌تر از دمای ذوب HDPE انتخاب شد تا در حین فراوری، فاز LDPE ذوب شده و در مرز چسبندگی را ایجاد نماید و فاز HDPE در حالت جامد باقی‌بماند تا ساختار جدایش-یافته حفظ شود). در شکل (۱) شماتیک نحوه ساخت نمونه‌های کامپوزیتی با ساختار جدایش یافته نمایش داده شده است. در این پژوهش کامپوزیت HDPE/MWCNT به صورت H-xCNT وکامپوزیت HDPE/LDPE/MWCNT به صورت L-xCNT نامگذاری شده‌است که x درصد وزنی CNT در ساختار است و ۱ درصد وزنی فاز LDPE، به ساختار اضافه شده‌است.



(الف)



(ب)

شکل ۱ شماتیک نحوه ساخت کامپوزیت: (الف) H-xCNT و (ب) L-xCNT

مشخصه یابی

بررسی ریزساختار

به منظور بررسی توپوگرافی سطح گرانول‌های پوشش داده‌شده با MWCNT و همچنین سطح شکست نمونه‌ها از FE-SEM ساخت شرکت LEO – Germany مدل VP استفاده شد. به منظور بررسی سطح شکست نمونه‌ها ابتدا در نیتروژن مایع قرارگرفت تا سطح شکست نمونه‌ها و تشکیل مسیر رسانا راحت تر مشاهده شود.

رسانایی الکتریکی

مقاومت الکتریکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از دستگاه پروب چهار سر مجهز به الکترومتر ساخت شرکت Keithley مدل ۲۴۵۰، با دقت ۰/۵ میلی اهم اندازه گیری شد. در نهایت، مقاومت الکتریکی به رسانایی برحسب s/m تبدیل شده و برای هر یک از نمونه‌ها داده‌های بدست آمده از تمامی نقاط سطح میانگین‌گیری شده و داده اصلی به عنوان رسانایی کل نمونه معرفی شده است. این دستگاه قادر است مقاومت الکتریکی در محدوده ۰/۵ میلی اهم تا ۱۰۰ اهم را اندازه گیری کند. مقادیر مقاومت بدست آمده با استفاده از رابطه (۱) به رسانایی تبدیل شد:

$$\sigma = \frac{l}{R_e W t} \qquad (۱)$$

در این رابطه σ، l، R_e، w و t به ترتیب ر سانایی، طول، مقاومت، عرض و ضخامت نمونه می‌باشد.

خواص مکانیکی

برای ر سم منحنی تنش –کرنش نمونه‌های کامپوزیتی از د ستگاه ک شش zwick z250 با تغییر لود سل (Load Cell) با ظرفیت ۲۰۰ کیلوگرم با فک‌های پنوماتیک ساخت کشور آلمان ا ستفاده شد. نمونه‌ی کامپوزیتی بر ا ساس ا ستاندارد ت ست ک شش به صورت دمبلی تهیه و با نرخ کرنش ۰/۵ mm/min و با ۳ بار تکرار، تحت آزمون کشش قرار گرفت.

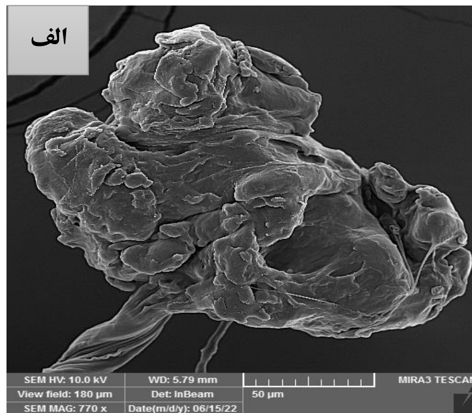
نتایج و بحث

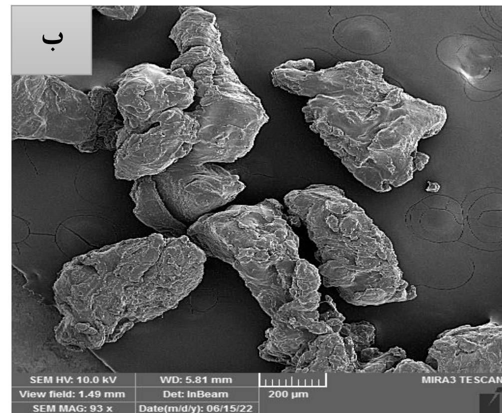
میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

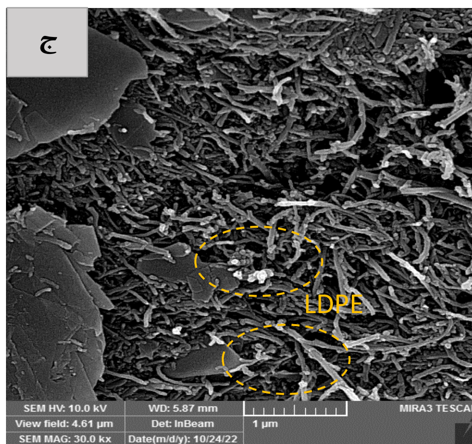
توپوگرافی ســطح پودر HDPE، LDPE+CNT و MWCNT تو سط میکرو سکوپ الکترونی ن شر میدانی مورد برر سی قرار

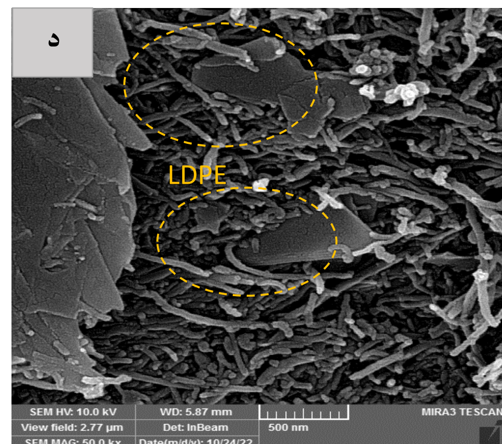
گرفت. که در شکل (۲) نشان داده شده است. ناهمواری های سطح گرانول‌های HDPE، پوشش دهی بهتر آن‌ها را توسط CNT، فراهم می‌کند.

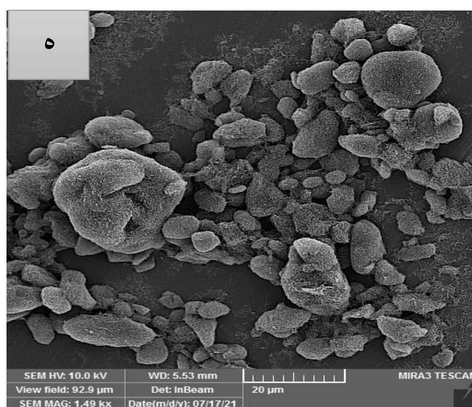
برای تشخیص LDPE و HDPE در تصاویر میکروسکوپی، تصویر نمونه‌ی میکس شده از مخلوط پودر LDPE+MWCNT در شکل (۲-ج-د) نشان داده شده است. اختلاط این دو پودر موجب شده که LDPE در بین توده های تجمع یافته نانولوله های کربنی به دام بیفتد و کاملا در بین نانولوله های کربنی قرار بگیرد. اندازه‌ی پودر HDPE بعد از میکس ۱۰۰-۲۰ میکرون و پودر LDPE پس از میکس ۲-۰/۵ میکرون اندازه گیری شده است.

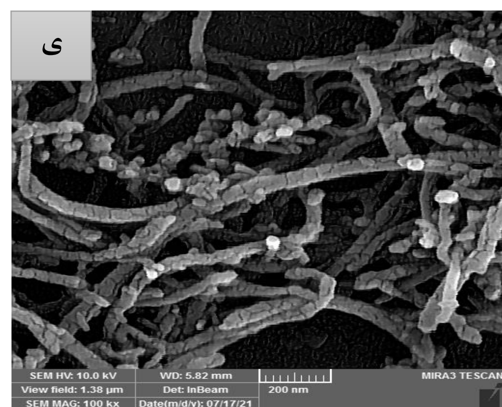






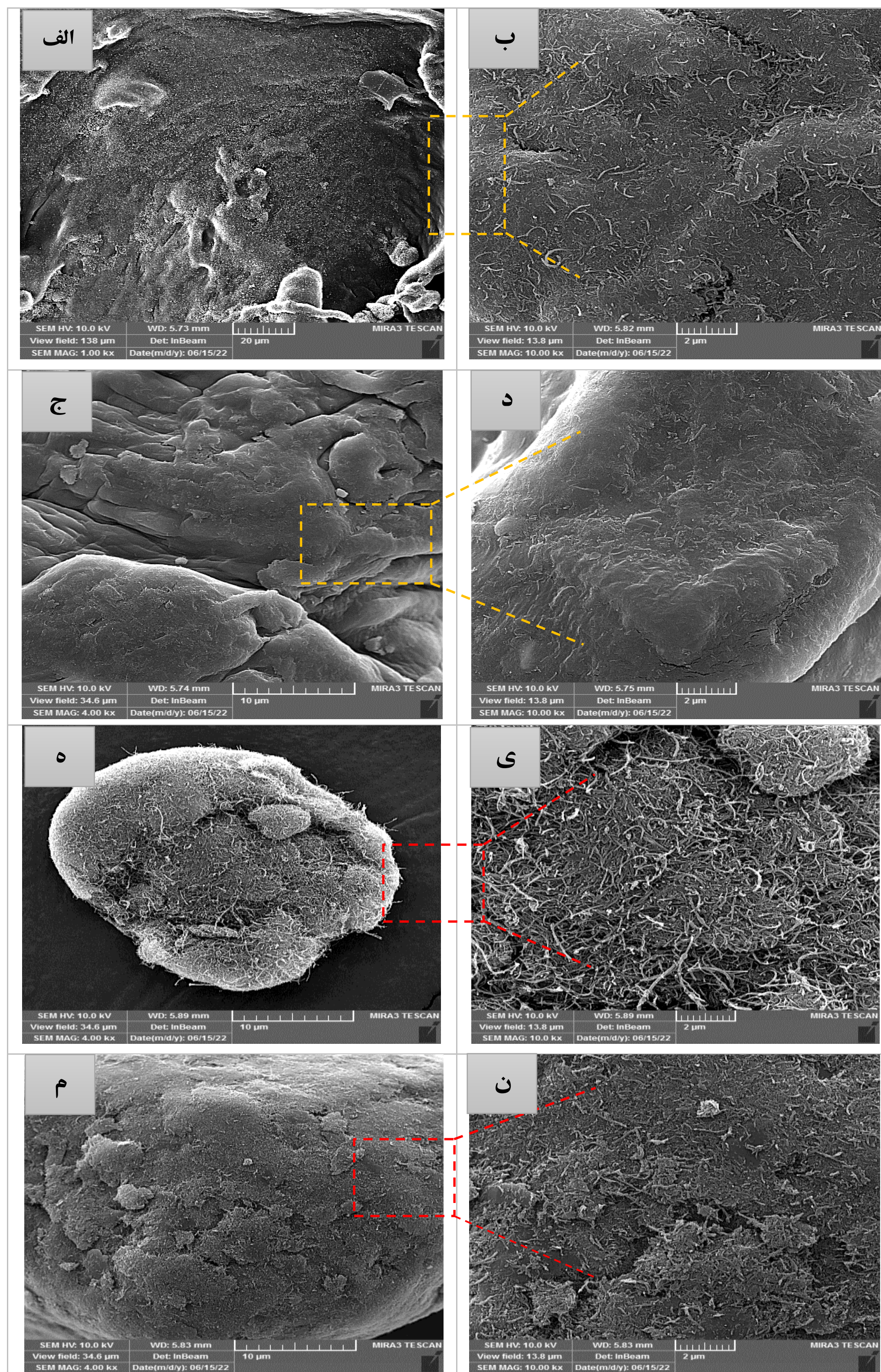






شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی نشرمیدانی پودر (الف و ب) HDPE، (ج و د) LDPE+CNT، (ه و ی) MWCNT در دو بزرگ نمایی مختلف

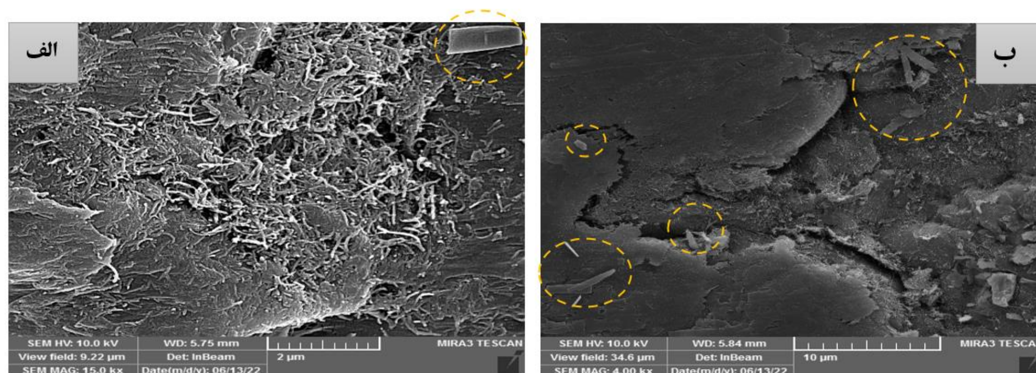
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرکامپوزیت H-0.5CNT، H-4CNT، L-0.5CNT و L-4CNT در شکل (۳) نشان داده شده است. آنچه در این تصاویر مشاهده می شود، پوشش دهی گرانول‌های پلیمری توسط CNT صورت گرفته و همچنین در بعضی نواحی تجمع CNT مشاهده می شود. با افزایش درصد وزنی CNT در ساختار، یکنواختی پوشش نانولوله کربنی بر سطح گرانول‌ها مشاهده می‌شود.



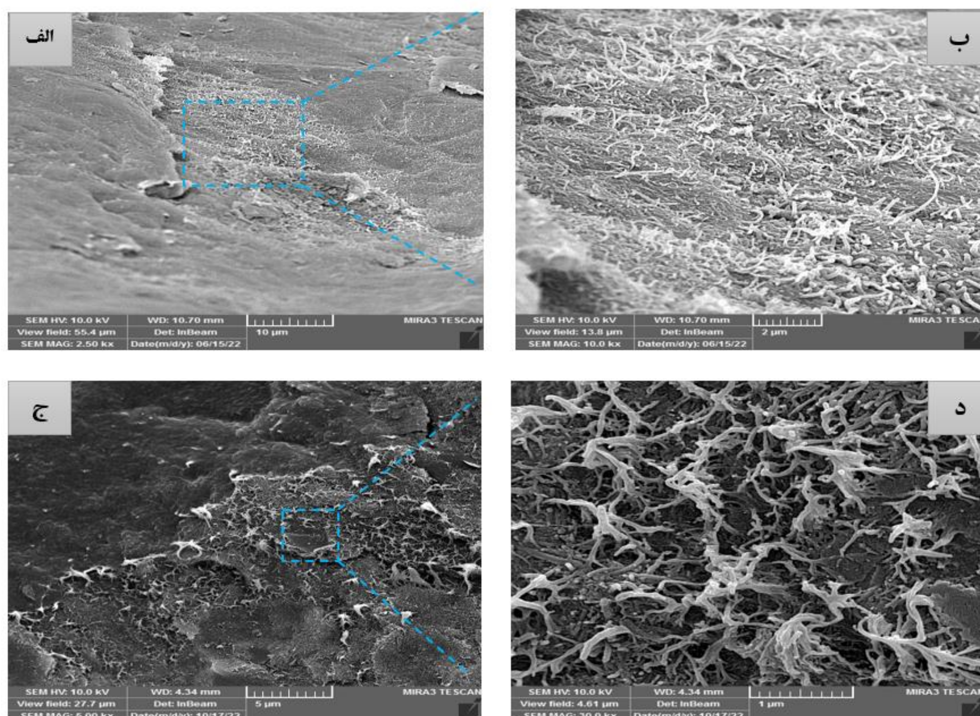
شکل ۳ تصاویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کامپوزیت: (الف و ب) H-0.5CNT (ج و د) L-0.5CNT، (ه و ی) H-4CNT، (م و ن) L-4CNT

در شکل (۴) تصویر FESEM از پودر L-0.5CNT و L-4CNT را نشان می‌دهد که حضور فاز LDPE در ساختار مشهود است. همانطور که از تصاویر مشخص است، LDPE در بین توده‌های CNT به دام افتاده است.

شکل (۵) تصاویر سطح شکست نمونه‌های H-xCNT و L-xCNT در ۲ درصد وزنی CNT را نشان می‌دهد. در این تصاویر تشکیل ساختار جدایش یافته مشاهده می‌شود که درآن نانولوله‌ی کربنی مسیری رسانا را در اطراف گرانول‌های پلیمری ایجاد کرده‌اند. ذوب موضعی فاز LDPE در حین فراوری نمونه کامپوزیتی موجب ایجاد فازی سیال در بین CNT ها شده و باعث بهبود چسبندگی فاز رسانا و بهبود مسیرهای رسانا و در نهایت بهبود رسانایی ماده شده است. براساس این تصاویر، در کامپوزیت فاقد LDPE، نقص ساختار، مانند حفرات و ترک‌ها در امتداد مسیرهای CNT (به دلیل چسبندگی ضعیف بین HDPE و CNT) مانع انتقال تنش شده و در نتیجه افت عملکرد مکانیکی را سبب می‌شود. حضور فاز LDPE در ساختار موجب بهبود چسبندگی بین دو فاز HDPE و CNT شده است (زیرا در دمای فراوری انتخاب شده، فاز LDPE ذوب شده و فاز HDPE بدون تغییر باقی می ماند) و در نتیجه انتقال تنش به خوبی صورت می گیرد.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف)L-0.5CNT و (ب)L-4CNT در دو بزرگنمایی مختلف



شکل ۵ تصاویر سطح شکست : الف و ب) H-2CNT ، ج و د) L-2CNT در دو بزرگنمایی مختلف

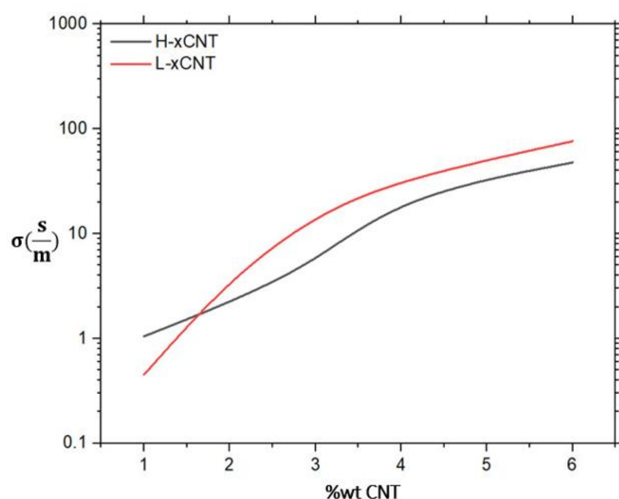
رسانایی

نتایج رسانایی نمونه‌های کامپوزیتی به منظور اثبات ایجاد ساختار جدایش یافته در شکل (۶-الف، ب) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصدوزنی MWCNT در ساختار، میزان رسانایی در هر دو ساختار کامپوزیتی افزایش یافته‌است. دلیل روند افزایشی رسانایی و مقدار قابل توجه آن در مقادیر درصد وزنی کم نانولوله کربنی، افزایش مسیرهای رسانا در نواحی بین گرانول‌های پلیمری است. با افزایش فاز LDPE در فصل مشترک گرانول‌های پلیمری، تقریبا روند افزایشی بهبود رسانایی مشاهده می‌شود زیرا افزودن مقدار ۱ درصد وزنی LDPE به ساختار جدایش یافته تنها به عنوان تسهیل‌گر فرایند عمل کرده و به دلیل دمای بالا در طی فرایند نمونه سازی، ذوب موضعی فاز LDPE اتفاق می افتد و موجب چسبندگی بهتر بین CNTها شده و به ایجاد و توسعه کانال های رسانا در ساختار کمک می کند. در صورتی که این فاز با درصد وزنی بالا به ساختار اضافه شود به عنوان یک ماده رقیق کننده در سطح مشترک بین دو فاز HDPE و MWCNT بوده و موجب چسبندگی بهتر این دو فاز و در نهایت بهبود خواص مکانیکی و افت رسانایی در ساختار خواهد شد (زیرا امکان نفوذ فاز رسانا به داخل گرانول‌های زمینه را فراهم خواهد کرد). افزایش یک درصد وزنی پلی‌اتیلن با چگالی کم سبب انفصال شبکه به هم پیوسته نانولوله کربنی نشده است. علت آن را در روند افزایشی رسانایی با حضور فاز LDPE در مرزدانه می‌توان مشاهده کرد.

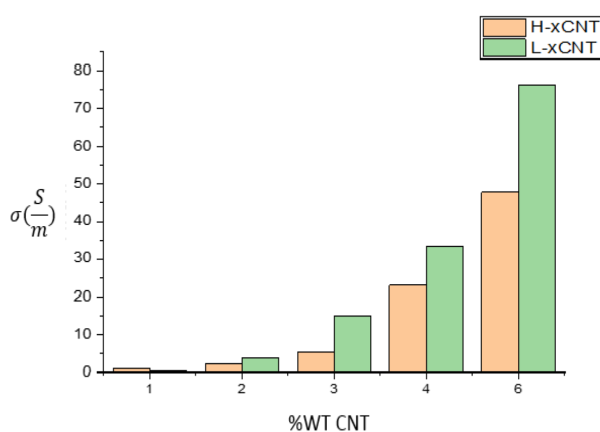
حدآ ستانه کامپوزیت در حـ ضور ۱ در صد وزنی LDPE به میزان ۰/۱۱۳ ٪ افزایش دا شته ا ست. رفتار ر سانایی الکتریکی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری رســـانا با اســـتفاده از رابطه‌ی (۲) توصیف می شود:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad (۲)$$

در این رابطه σ رسانایی در φ درصد حجمی از فاز رسانا، σ_0 رسانایی ذاتی فاز رسانا، φ_c حد آستانه که در آن گذار نارسانا/رسانا رخ میدهد و t عددی است مرتبط با ابعاد شبکه ی رسانا در کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا. از لحاظ تئوری، در این مدل t=۲ و t=۱/۳ به ترتیب نشان دهنده شبکه رسانای سه بعدی و دو بعدی می‌باشند. حد آستانه ۰/۰۷۹۹۰ درصد حجمی برای کامپوزیت H-xCNT و۰/۰۷۹۹۹ درصد حجمی برای کامپوزیت L-xCNT به دست آمد. مقدار t برای کامپوزیت H-xCNT برابر ۲/۴۵ و برای کامپوزیت L-xCNT برابر ۲/۶۱ بدست آمد.



(الف)



(ب)

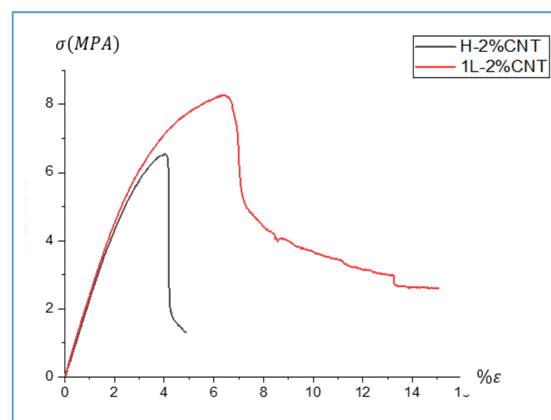
شکل ۶ تغییرات رسانایی ساختارهای جدایش یافته HDPE/CNT در حضور و عدم حضور LDPE بر حسب درصد وزنی نانولوله کربنی. (الف) نمودار رسانایی کامپوزیت‌ها، (ب) نمودار ستونی جهت مقایسه

حداکثر رسانایی و حدآستانه در ساختارهای جدایش یافته تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند جنس زمینه پلیمری، پرکننده رسانا و روش نمونه سازی است. در جدول (۱-الف) مقایسه حداکثر رسانایی و حدآستانه در ساختار فاقد فاز پلیمری دوم و ساختارهای دارای فاز پلیمری دوم (جدول ۱-ب) در پژوهشهای سایر محققین نشان داده شده است. با توجه به داده های جدول حضور LDPE رسانایی مطلوبی را در ساختار جدایش یافته نانوکامپوزیتی ایجاد نموده است. نتایج نشان می‌دهد که نوع و مقدار فاز های بکار رفته در تهیه کامپوزیت جدایش یافته در این پژوهش، توانسته است رسانایی مطلوبی ایجاد کند.

جدول ۱ مقایسه رسانایی (الف) در ساختار کامپوزیتی فاقد فاز پلیمری دوم،
(ب) در ساختار کامپوزیتی دارای فار پلیمری دوم

منبع	حدآستانه Vol%	رسانایی S/m	روش ساخت	پرکننده	ماتریس پلیمری
مطالعه پیش رو	0.07990	1.0491@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	MWCNT	HDPE
[6]	0.14	9@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	CNT	PVDF
[9]	-	7@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	CNT	UHMWPE
[4]	0.013	1.24@1 Wt%	HOT COMPACTION	CNT	PE
[3]	0.48	0.1@1 Wt%	MELT MIXING	MWCNT	PTT

منبع	حدآستانه	رسانایی S/m	روش ساخت	پرکننده	ماتریس پلیمری
مطالعه پیش رو	0.07999 Vol%	0.4518@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	MWCNT	HDPE - LDPE
[10]	0.08 Wt%	0.31@1 Wt%	COMPRESSION MOLDING	CNT	LPP- PE
[11]	0.13 Vol%	10^{-3}@1 Wt%	INJECTION MOLDING	CNT	UHMWPE - PP
[5]	0.44 Vol%	10^{-1}@1 Wt%	INJECTION MOLDING	MWCNT	PLLA - PDLA



شکل ۷ منحنی تنش- کرنش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT

خواص مکانیکی

منحنی تنش- کرنش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به مقادیر استحکام تسلیم، استحکام کششی، کرنش شکست، مدول یانگ و چقرمگی دو کامپوزیت که در جدول (۲) مقایسه شده است می‌توان نتیجه گرفت که با اضافه شدن فاز پلیمری دوم (مقدار ۱ درصد LDPE) به ساختار کامپوزیت، این فاز موجب بهبود خواص مکانیکی در ساختار شده است، زیرا با قرار گرفتن در بین فاز HDPE و CNT، در طی فراوری کامپوزیت، به دلیل افزایش دما از دمای ذوب LDPE، این فاز ذوب و بین دو فاز HDPE و CNT چسبندگی مطلوبی ایجاد می کند و در نتیجه نواقص ساختاری مانند میکروترک‌ها و حفرات را در ساختار کاهش می‌دهد. با توجه به شکل میزان کرنش شکست به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است، که نشان دهنده کاهش میزان عیوب ناشی از عدم نفوذ در طی فرایند فشارش گرم می‌باشد. علاوه براین ذوب موضعی LDPE در مرز سبب افزایش انسجام ساختار در فصل مشترک شده است. روند افزایشی چقرمگی شکست نیز نشان از بهبود مقاومت ماده در برابر شکست می‌باشد.

جدول ۲ مقایسه پارامترهای تست کشش دو کامپوزیت H-2CNT و L-2CNT

	E (MPA)	σ_y (MPA)	σ_F (MPA)	$\%\varepsilon_F$	$U_t(N/m^3 \times 10^4)$
H - 2CNT	226	6.51	1.31	4.87	18.127
L - 2CNT	243.78	8.21	2.6	15.03	68.365

نتیجه گیری

در این پژوهش، کامپوزیت زمینه پلی‌اتیلن با دانسیته بالا/ نانولوله کربنی با ساختار جدایش یافته در درصدهای وزنی مختلف از فاز رسانا تولید شد. در ساختار جدایش یافته، CNTها در مرز بین گرانول‌ها به صورت انتخابی توزیع گردید که موجب ایجاد مسیرهای رسانا در ساختار شد. افزودن مقدار ۱ درصد وزنی LDPE به ساختار جدایش یافته تنها به عنوان یک تسهیل‌گر فرایند عمل کرده و به دلیل دمای بالا در طی فرایند نمونه سازی،

ذوب موضعی فاز LDPE در فصل مشترک HDPE/CNT اتفاق افتاده است که موجب چسبندگی بهتر CNT/CNT و بهبود و توسعه کانال‌های رسانا و در نهایت بهبود رسانایی شده است. علاوه بر این حضور این فاز در ساختار به دلیل بهبود چسبندگی دو فاز HDPE و CNT و حذف عیوب و نواقص ساختاری، موجب بهبود خواص مکانیکی در ساختار شده است. تنش تسلیم و کرنش در حضور فاز LDPE به ترتیب ۲۶/۱۱ ٪ و ۲۰۸/۶۲٪ درصد افزایش داشته است. حد آستانه نانوکامپوزیت در حضور LDPE به میزان ۰/۱۱۳ ٪ درصد افزایش یافته است. در نتیجه می‌توان گفت افزودن ۱ درصدوزنی LDPE به ساختار با هدف بهبود خواص مکانیکی در ساختارهای جدایش یافته، بهبود رسانایی را نیز به همراه داشته است در صورتی که اگر مقادیر بیشتری از این فاز به ساختار اضافه شود به دلیل فراهم شدن امکان نفوذ CNT به داخل گرانول‌های زمینه، در ایجاد کانال‌های رسانا اختلال ایجاد خواهد شد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] K. B. Cheng, S. Ramakrishna and K.C. Lee , “ Electromagnetic shielding effectiveness of copper/glass fiber knitted fabric reinforced polypropylene composites ,” *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, no.10, pp. 1039-1045, 2000.

[2] P. Verma, P. Saini, R. S. Malik, V. and Choudhary, “ Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbon-nanotubes/polymer composites designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder ,” *Carbon*, vol. 89, pp. 308-317, 2015.

[3] A. Gupta and V. Choudhary, “ Electromagnetic interference shielding behavior of poly (trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites ,” *Composites Science and Technology*, vol. 71, no.13, pp. 1563-1568, 2011.

[4] L. Ch , D. X. Jia, Ch. H. Yan, X. Cui, X. Jiang, Zh. M. Jib and al. et , “ Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks ,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3(36), pp. 9369-9378, 2015.

[5] F. Ren, Zh. Li, L. Xu, Zh. Sun, P. Ren, D. Yan and Zh. Li, “Large-scale preparation of segregated PLA/carbon nanotube composite with high efficient electromagnetic interference shielding and favourable mechanical properties,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 155, pp. 405-413, 2018.

[6] W. Ch. Yu, T. Wang, G. Q. Zhang, Z. G. Wang, H. M. Yin, D. X. Yan, J. Zh. Xu and Zh. M. Li, “ Largely enhanced mechanical property of segregated carbon nanotube/poly (vinylidene fluoride) composites with high electromagnetic interference shielding performance ,” *Composites Science and Technology*, vol. 167, pp. 260-267, 2018.

[7] L. Zhang, N. T. Alvarez, M. Zhang, M. Haase, R. Malik, D. Mast and V. Shanov, “ Preparation and characterization of graphene paper for electromagnetic interference shielding ,” *Carbon*, vol. 82, pp. 353-359, 2015.

[8] N. George, G. A. Varghese and R. Joseph, “ Improved mechanical and barrier properties of Natural rubber-Multiwalled carbon nanotube composites with segregated network structure ,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 9, pp. 13-20, 2019.

[9] W. Ch. Yu, G. Q. Zhang, Y. H. Liu, L. Xu, D. X. Yan, H. D. Huang, J. H. Tang , J. Zh. Xu and Zh. M. Li , “ Selective electromagnetic interference shielding performance and superior mechanical strength of conductive

polymer composites with oriented segregated conductive networks , " *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, pp. 556-564, 2019.

[10] Sh. Zhang, H. Deng, Q. Zhang and Q. Fu , " Formation of conductive networks with both segregated and double-percolated characteristic in conductive polymer composites with balanced properties ," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6(9), pp. 6835-6844, 2014.

[11] W. Zhai, Sh. Zhao, Y. Wang, G. Zheng, K. Dai, Ch. Liu and, Ch. Shen , " Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties ," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 68-77, 2018.

[12] H. Pang, L. Xu, D. X. Yan and Z. M. Li, "Conductive polymer composites with segregated structures," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 11, pp. 1908-1933, 2014.